

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-066201

出 願 人

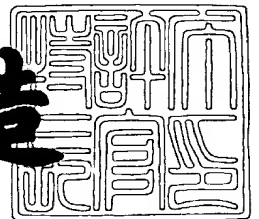
Applicant (s):

株式会社ブリヂストン

2000年12月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3101836

【書類名】 特許願

【整理番号】 P19866B360

【提出日】 平成12年 3月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 53/00

【発明の名称】 樹脂組成物、ガスケット材及び金属一体型ガスケット

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区戸塚町 1 2 7 4 - 9 - 4 0 4

    【氏名】 真下 成彦

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県所沢市荒幡 1 4 0 7 - 1 5

    【氏名】 豊澤 真一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都国立市北 2 - 3 3 - 3 3

    【氏名】 西室 陽一

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町 1 5 0 - 7 - 2 1 0

    【氏名】 今井 康

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市小町 2 - 2 0 - 2 4

    【氏名】 宇都宮 忠

【特許出願人】

    【識別番号】 000005278

    【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 36183

【出願日】 平成12年 2月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物、ガスケット材及び金属一体型ガスケット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つからなるブロック共重合体に水素添加して得られる水添ブロック共重合体であって、重量平均分子量が 20 万以上であって、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックがスチレンであって、水添ブロック共重合体中に占めるそのポリスチレン含有量が 20～40 重量%である水添ブロック共重合体 100 重量部、  
(b) 40℃における動粘度が  $300 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  以上である非芳香族系ゴム用軟化剤 100～200 重量部、及び (c) 変性ポリオレフィン系樹脂 10～50 重量部からなる熱可塑性エラストマー組成物であって、その硬度が J I S K 6 2 5 3 に準拠したタイプ A デュロメーターで 50° 以下、J I S K 6 2 6 2 に準拠して測定した 25% 圧縮下で 70℃、22 時間放置した後の圧縮永久歪み率が 50% 以下であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 (c) 変性ポリオレフィン系樹脂が、その赤外線吸収スペクトルの波数  $1500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  に吸収帯を持つ官能基を有するポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 (c) 変性ポリオレフィン系樹脂が、ポリプロピレンを主成分とするポリオレフィン系樹脂を不飽和カルボン酸類で変性した樹脂であることを特徴とする請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 不飽和カルボン酸類が、無水マレイン酸であることを特徴とする請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れかに記載された樹脂組成物からなることを特徴とするガスケット材

【請求項 6】 請求項 5 に記載されたガスケット材を使用して成形してなることを特徴とする金属一体型ガスケット

【請求項 7】 請求項 6 に記載された金属一体型ガスケットからなることを特徴とするハードディスク用ガスケット

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム弾性に優れるとともに、オイル保持性が良く、低硬度で、かつ圧縮永久歪みが小さいなどの性能と共に、金属との優れた接着性を有し、ガスケット材、特に、金属一体型ガスケット用ガスケット材に適した樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、コンピュータ等の電子機器は高性能化、小型化が進み、複雑な回路構成を有するようになっており、わずかな塵によっても障害が起こるため、実用上、防塵の必要性が高まっており、ガスケットを使って塵の侵入を防ぐことが一般に行われている。

かかるガスケットは、低硬度熱可塑性エラストマーからなるガスケット材をケースの蓋等の金属部品の上に射出成形した金属一体型ガスケットの形で多く用いられる。

金属部品と低硬度熱可塑性エラストマーとを一体化する方法としては、従来、次のような方法が採られていたが、これらの方法は何れも工程が複雑であり、製造コストを要するものである。

①金属部品表面のエラストマーを射出成形する部位に、予め接着剤を塗布しておく方法

②金属部品のエラストマーを射出成形する部位に、予め貫通孔や溝を設けておき射出成形部分を機械的に係止させる方法

これら従来法の欠点に鑑み、金属部品との接着性に優れ、複雑な工程を経ることなく、単に金属部品表面に射出するだけで保持・一体化が可能な低硬度熱可塑性エラストマーが求められている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、ゴム弾性に優れ、オイル保持性が良く、低硬

度で、へたり性に優れ、かつ圧縮永久歪みが小さいなどの、ガスケット材として要求される性能に優れると共に、金属との接着性に優れ、金属一体型ガスケット用の材料に適した樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 4 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは先に、特定の物性、割合の水添ブロック共重合体、非芳香族系ゴム用軟化剤及びポリオレフィン系樹脂から構成されている、ゴム弾性に優れ、オイル保持性が良く、低硬度で、へたり性に優れ、かつ圧縮永久歪みが小さいガスケット材を提案した（特願平 1 1 - 3 4 4 8 7 9）が、更に前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、当該先行発明のポリオレフィン系樹脂に代えて変成ポリオレフィン系樹脂を使用することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

## 【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は、（a）ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つからなるブロック共重合体に水素添加して得られる水添ブロック共重合体であって、重量平均分子量が 2 0 万以上であって、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックがスチレンであって、水添ブロック共重合体中に占めるそのポリスチレン量比率が重量比率で 2 0 ～ 4 0 % である水添ブロック共重合体 1 0 0 重量部、（b）4 0 °C における動粘度が  $3 0 0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  以上である非芳香族系ゴム用軟化剤 1 0 0 ～ 2 0 0 重量部、及び（c）変性ポリオレフィン系樹脂 1 0 ～ 5 0 重量部からなる熱可塑性エラストマー組成物であって、その硬度が J I S K 6 2 5 3 に準拠したタイプ A デュロメーターで 5 0 ° 以下、J I S K 6 2 6 2 に準拠して測定した 2 5 % 圧縮下で 7 0 °C、2 2 時間放置した後の圧縮永久歪み率が 5 0 % 以下である樹脂組成物である。

本発明はまた、前記本発明の樹脂組成物からなるガスケット材、該ガスケット材を使用して成形してなる金属一体型ガスケット、及び該金属一体型ガスケットからなるハードディスク用ガスケットの発明をも含むものである。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の樹脂組成物における（a）成分の水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つからなるブロック共重合体に水素添加して得られる水添ブロック共重合体であって、重量平均分子量が20万以上であって、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックがスチレンであって、水添ブロック共重合体中に占めるそのポリスチレン含有量が20～40重量%である水添ブロック共重合体であり、例えば、ポリブタジエンとポリスチレンとのブロック共重合体、及びポリイソプレンとポリスチレンとのブロック共重合体、あるいは、ポリブタジエン又はエチレン-ブタジエンランダム共重合体とポリスチレンとのブロック共重合体を水添して得ることができ、特に、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、又はスチレン-ブタジエン/イソプレン-スチレンブロック共重合体を水添して得られる水添ブロック共重合体が好ましい。

## 【0007】

本発明における（a）成分の水添ブロック共重合体は、具体的には、結晶性ポリエチレンとポリスチレンとのジブロック共重合体、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンのトリブロック共重合体（SEBS）、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンのトリブロック共重合（SEPS）、スチレン-エチレン/プロピレン/エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体などを挙げるができるが、中でも、SEBS、SEPS又はスチレン-エチレン/プロピレン/エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体が好ましい。

これらの水添ブロック共重合体の重量平均分子量は20万以上であり、特に40～70万が好ましい。この重量平均分子量が20万未満であると、軟化剤のブリードが著しく、圧縮永久歪みが大きく、実際の使用には耐えないという不都合が生じる。

上記水添ブロック共重合体の（非晶質）スチレンブロックの含有量は、20～40重量%である。この含有量が20重量%未満では、圧縮永久歪が大きくなり、40重量%を超えると硬度が高くなりすぎる。

## 【 0 0 0 8 】

(非晶質) スチレンブロック部のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、 $60^{\circ}\text{C}$  以上、好ましくは  $80^{\circ}\text{C}$  以上であるものが望ましい。また、両末端の非晶質スチレンブロックを連結する部分の重合体としては、やはり非晶質のものが好ましく、例えば、エチレン-ブチレン共重合体、ブタジエン重合体、イソプレン重合体等の水添物を挙げることができ、これらのブロックあるいはランダム共重合体であってもよい。

なお、これらの水添ブロック共重合体は主に単独で用いられるが、二種以上をブレンドして用いてもよい。分子量やスチレン量の異なる 2 種類以上の共重合体をブレンドすることにより成形時の流動性を改良できる。これら水添ブロック共重合体は、(株)クラレ製セプトン (商品名)、シェル化学 (株) 製クレイトン G (商品名)、旭化成 (株) 製タフテック (商品名) 等として市販されているものから容易に入手できるものである。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の樹脂組成物における (b) 成分の非芳香族系ゴム用軟化剤は、本発明の樹脂組成物を低硬度化する為に配合するものであり、 $40^{\circ}\text{C}$  における動粘度が  $300\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$  以上のものを使用する。

この軟化剤の  $40^{\circ}\text{C}$  における動粘度が  $300\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$  未満であると、揮発による組成物の重量減やブリードが著しく、実際の使用に耐えないという不都合が生じる。この動粘度は、実用上及び製造上の点から、 $40^{\circ}\text{C}$  において  $300 \sim 10000\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$  であることが好ましく、特に  $300 \sim 5000\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$  が好ましい。また、分子量の観点からは、重量平均分子量は  $20000$  未満、特に  $10000$  以下、とりわけ  $5000$  以下であるものが好ましい。このような軟化剤としては、通常、室温で液体または液状のものが好適に用いられる。

このような性状を有する軟化剤としては、例えば鉱物油系、植物油系、合成系などの各種非芳香族系ゴム用軟化剤の中から適宜選択することができる。ここで、鉱物油系としては、ナフテン系、パラフィン系などのプロセス油が挙げられ、植物油系としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、椰子油、落花生油、木ろう、パインオイル、オリーブ油などが挙げられる。



なかでも、特に鉱物油系のパラフィン系オイル、ナフテン系オイル又は合成系のポリイソブチレン系オイルから選択される一種又は二種以上であって、その数平均分子量が450～5000であるものが好ましい。

#### 【0010】

なお、これらの軟化剤は一種を単独で用いてもよく、互いの相溶性が良好であれば二種以上を混合して用いてもよい。

これらの軟化剤の配合量は、前記(a)成分100重量部に対し、100～200重量部であるが、好ましくは100～150重量部である。この配合量が100重量部未満では十分な低硬度化が達成できず熱可塑性材料の柔軟性が不十分となるおそれがあり、また200重量部を超えると軟化剤がブリードしやすくなり、かつ熱可塑性材料の機械的強度が低下する原因となる。なお、この軟化剤の配合量は、(a)成分の水添ブロック共重合体の分子量及び該水添ブロック共重合体に添加される他の成分の種類に応じて、上記範囲で適宜選定することが好ましい。

これらの軟化剤は、出光興産(株)製ダイアナプロセスオイルシリーズ(商品名)、日本サン石油(株)製サンバーシリーズ(商品名)、サンセンシリーズ(商品名)、三井化学(株)製ルーカントシリーズ(商品名)等として市販されているものから容易に入手できるものである。

#### 【0011】

本発明の樹脂組成物における(c)成分の変成ポリオレフィン系樹脂は、加工性、耐熱特性の向上を図ると共に、金属との接着性を向上させる為に配合するものである。

この、変性される、ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレンを主体としたものが好ましく、アイソタクティックポリプロピレン、プロピレンと他の少量の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体)などを挙げることができる。ポリオレフィン系樹脂としてアイソタクティックポリプロピレンの共重合体を用いる場合、そのMFR(JIS K7210に準拠、230℃、2.16kg荷重下)が0.1g/10分以上、特に0.5g/10分以上の範囲のものが好適に使用で

きる。

#### 【0012】

変成ポリオレフィン系樹脂は、かかるポリオレフィン系樹脂に官能基を有する重合性化合物を重合させたものであるが、特に、赤外線吸収スペクトルの波数  $1500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  に吸収帯を持つ官能基を有するポリオレフィン系樹脂が好ましい。

すなわち、「高分子分析ハンドブック」（紀伊国屋書店）によれば、プラスチック、ゴムなどの高分子材料の赤外線分析の「定性分析への応用」として、高分子組成物に特有な「特性吸収帯」があり、 $1550 \sim 1950 \text{ cm}^{-1}$  の範囲においてポリマーの官能基に特徴的な吸収帯があることが判っている。例えば、「ケトン、アルデヒド、アミドなどのカルボニル基による」吸収が「 $1700 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れ」、「エステル、酸塩化物、酸無水物の場合には、より高波数側の  $1850 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収が現われ」、「解離したカルボン酸の場合には  $1610 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 」に吸収帯があると記載されている。更に、詳しく「 $1750 \sim 1720 \text{ cm}^{-1}$  領域にカルボニルに特有の」吸収があることも記載されている。また、無水マレイン酸をグラフトしたポリプロピレンの赤外線吸収スペクトルに関して特に「無水マレイン酸の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動が  $1785$  および  $1860 \text{ cm}^{-1}$  付近に現われる」旨記載されている。一方、該ハンドブックに記載されている純粋なポリプロピレンの赤外線吸収スペクトルには、この領域（ $1550 \sim 1950 \text{ cm}^{-1}$ ）に赤外線の吸収がない。

本発明者らは、鋭意研究の結果、 $1500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  の領域に吸収帯をもつ官能基（無水マレイン酸、アクリル酸、アミド、カルボン酸エステルなど）を有するポリオレフィン系樹脂が前記（c）成分として、好ましいことを発見した。

#### 【0013】

この、 $1500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  の領域に吸収帯をもつ官能基としては、不飽和カルボン酸、特に無水マレイン酸、アクリル酸などの状態であるものがより好ましく、酸エステルになっているものよりも良好な接着性を示す。このような官能基を有するポリオレフィン系樹脂としては、例えば、三井デュポンポリケミカ

ル（株）製ニュクレルシリーズ（商品名）、三洋化成（株）製ユーメックスシリーズ（商品名）、エクソン化学（株）製エクセラーシリーズ（商品名）、ユニロイヤル（株）製ポリボンドシリーズ（商品名）、三井化学（株）製アドマーシリーズ（商品名）等として市販されているものを利用できる。

また、変成率（重量%：ポリプロピレン 1 0 0 重量部に対して使用する変成剤の重量部）は、十分な接着性を得るためには、1 重量%以上が好ましい。

また、（c）成分の配合量は、前記（a）成分 1 0 0 重量部に対し、1 0 ～ 5 0 重量部であるが、好ましくは 1 0 ～ 3 0 重量部である。この配合量が 1 0 重量部以下では、必要な接着性は得られず、5 0 重量部を超えると得られる熱可塑性材料の硬度が高くなり過ぎる。

これらの成分（a）、（b）及び（c）からなる本発明の樹脂組成物は、硬度が J I S K 6 2 5 3 に準拠したタイプ A デュロメーターで 5 0 ° 以下で、J I S K 6 2 6 2 に準拠して測定した 2 5 % 圧縮下で 7 0 ° C、2 2 時間放置した後の圧縮永久歪み率が 5 0 % 以下のものであり、これらの条件が満たされない場合は、ガスケット材としての使用に適さないものとなる。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の樹脂組成物においては、該材料の加工性、耐熱性の向上を図るために、上記（c）成分にポリスチレン樹脂を併用することができる。ポリスチレン樹脂としては、公知の製造方法で得られたものであれば、ラジカル重合法、イオン重合法のいずれで得られたものも好適に使用できる。ポリスチレン樹脂の数平均分子量は、好ましくは 5 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 0、より好ましくは 1 0 0 0 0 ～ 2 0 0 0 0 0 の範囲から選択でき、分子量分布〔重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）〕は 5 以下のものが好ましい。

このポリスチレン樹脂としては、例えば、ポリスチレン、スチレン単位含有量 6 0 重量%以上のスチレン-ブタジエンブロック共重合体、ゴム補強ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ p-tert-ブチルスチレンなどが挙げられ、これらは一種または二種以上を併用してもよい。さらに、これらポリマーを構成するモノマーの混合物を重合して得られる共重合体も用いることができる。

本発明の樹脂組成物において、（c）成分にポリスチレン樹脂を併用すると、

ポリスチレン樹脂を併用しない場合と比較して、得られる材料の硬度が高くなる傾向にある。したがって、これらの配合比率を選択することにより、得られる熱可塑性材料の硬度を調整することもできる。この場合、変性ポリオレフィン系樹脂／ポリスチレン樹脂の比率は95／5～5／95（重量比）の範囲から選択することが好ましい。

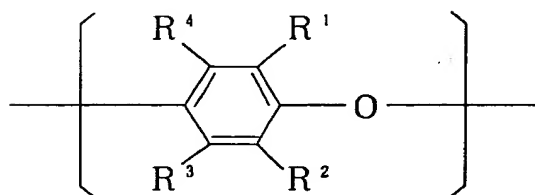
## 【0015】

本発明において、多量の軟化剤とより少ない量の高分子有機材料を含む樹脂組成物を得るためには、用いる軟化剤と水添ブロック共重合体を構成している共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの各々の溶解度パラメーター値 $\delta = (\Delta E / V)^{1/2}$ （ $\Delta E$ ＝モル蒸発エネルギー， $V$ ＝モル体積）の差が3.0以下、好ましくは2.5以下、さらに好ましくは1.0以下となるように、両成分を選択することが好ましい。この差が3.0を超えると両材料の相溶性の点から、軟化剤が多量に保持されにくく、得られる樹脂組成物の低硬度化の障害となり、また、軟化剤のブリードが発生しやすくなるため好ましくない。

また、本発明の樹脂組成物には、圧縮永久歪みを改善するなどの目的で、所望によりポリフェニレンエーテル樹脂を配合することができる。ここで用いられるポリフェニレンエーテル樹脂は、下記一般式で表される繰り返し単位からなる単独重合体又は該繰り返し単位を含む共重合体である。

## 【0016】

## 【化1】



## 【0017】

（式中、 $R^1$ ， $R^2$ ， $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子，ハロゲン原子

又は炭化水素基を表す。)

このポリフェニレンエーテル樹脂としては公知のものを用いることができ、具体的には、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル), ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)などが挙げられ、また、2, 6-ジメチルフェノールと1価のフェノール類(例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体の如きポリフェニレンエーテル共重合体も用いることができる。なかでも、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)や2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらに、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。

#### 【0018】

ポリフェニレンエーテル樹脂の配合量は、(a)、(b)、(c)成分の合計量100重量部に対して10～250重量部の範囲で好適に選択することができる。この配合量が250重量部を超えると樹脂組成物の硬度が高くなるおそれがあり、10重量部未満では配合して得られる圧縮永久歪みの改善効果が不十分であるため、いずれも好ましくない。

#### 【0019】

また、本発明の樹脂組成物には、クレー、珪藻土、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウムなどのりん片状無機系添加剤、各種の金属粉、ガラス粉、セラミックス粉、粒状あるいは粉末ポリマー等の粒状あるいは粉末状固体充填剤、その他の各種の天然または人工の短繊維、長繊維(例えば、ガラスファイバー、金属ファイバー、その他各種のポリマーファイバー等)などを、配合することができる。

また、中空フィラー、例えば、ガラスバルーンなどの無機中空フィラー、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体などからなる有機中空フィラ

ーを配合することにより、軽量化を図ることができる。更に軽量化などの各種物性の改善のために、各種発泡剤を混入することも可能であり、また、混合時等に機械的に気体を混ぜ込むことも可能である。

## 【 0 0 2 0 】

また、他の添加剤として、必要に応じて、難燃剤、抗菌剤、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、クマロン樹脂、クマロンーインデン樹脂、フェノールテルペン樹脂、石油系炭化水素、ロジン誘導体などの各種粘着付与剤（タッキファイヤー）、レオストマー B（商品名：理研ビニル社製）などの各種接着剤性エラストマー、ハイブラー（商品名：クラレ社製、ビニルーポリイソプレンブロックの両末端にポリスチレンブロックが連結したブロック共重合体）、ノーレックス（商品名：日本ゼオン社製、ノルボルネンを開環重合して得られるポリノルボルネン）などの他の熱可塑性エラストマー又は樹脂などを併用することができる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、前記の各成分及び所望により用いられる添加剤成分を加熱混練機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、プラバンダー、ニーダー、高剪断型ミキサーなどを用いて熔融混練りし、さらに、所望により有機パーオキサイドなどの架橋剤、架橋助剤などを添加したり、又は、これら必要な成分を同時に混合し、加熱熔融混練りすることにより、容易に製造することができる。

また、高分子有機材料と軟化剤とを混練りした熱可塑性材料を予め用意し、この材料を、ここに用いたものと同種か若しくは種類の異なる一種以上の高分子有機材料に更に混ぜ合わせて製造することもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物においては、有機パーオキサイドなどの架橋剤、架橋助剤などを添加して架橋することも可能である。

## 【 0 0 2 2 】

ここで、部分架橋のために添加し得る架橋剤としては、有機パーオキサイドが好適に挙げられ、具体的には、例えば、2，5－ジメチルー2，5－ジ（t－ブ

チルパーオキシ) - ヘキサン; 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ベンゾイルパーオキシ) - ヘキサン; t - ブチルパーオキシベンゾエート; ジクミルパーオキサイド; t - ブチルクミルパーオキサイド; ジイソプロピルベンゾハイドロパーオキサイド; 1, 3 - ビス - (t - ブチルパーオキシイソプロピル) - ベンゼン; ベンゾイルパーオキサイド; 1, 1 - ジ (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられ、また、有用な架橋助剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、キノンジオキシム、フェニレンビスマレイミド、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどが挙げられる。これら有機パーオキサイド及び架橋助剤は、配合材料全体を 100 重量部としたとき、0.1 ~ 5 重量部の範囲で、任意に使用して架橋度を調整することができる。これらの有機パーオキサイド及び架橋助剤は、必要に応じてそれぞれ二種以上を併用することもできる。なお、架橋助剤として不飽和シラン化合物を使用した場合には、さらにシラノール縮合触媒の存在下で水分と接触させて架橋を進行させることができる。

#### 【0023】

かくして得られた本発明の樹脂組成物は、公知の方法、例えば射出成形や押出成形などにより所望の形状に成型してガスケット材として使用することができる。特に、金属との接着性に優れているため、ケースの蓋等の金属部品と一体となった、金属一体型ガスケットを、金属部品表面に、予め接着剤を塗布したり貫通孔や溝を設けることなく、製造することができる。

本発明の樹脂組成物は、特に、高い防塵性を要求されるハードディスクドライブ用のガスケット材として好適に用いられるが、その他にも、通常のガスケット材、パッキング材として、気密性が要求される部位のいずれにも好適に使用することができる。

#### 【0024】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例における物性評価は、下記の方法により行った。

(1) 硬度

J I S K 6 2 5 3 に準拠し、タイプ A デュロメーターで測定した。

(2) 圧縮永久歪み

J I S K 6 2 6 2 に準拠し、25%圧縮下で70℃、22時間放置した後の圧縮永久歪みを測定した。

(3) 金属への接着性

図1に示したように、アルミプレート1上にガスケット2が形成された、金属一体型ガスケットを成形した。即ち、表面離型処理した金型内に、予めプレス加工した1辺25mm×40mm、厚さ1mmの長方形のアルミプレートを設置し、その表面に樹脂組成物を、射出温度200℃、射出サイクル20秒の条件で射出して、幅1mm、高さ1mmで1辺15mm×30mmの口形状の樹脂成形体（ガスケット）をアルミプレート上に形成した。

その射出操作における脱型（金型を開いて成形物を取り出す操作）の際の樹脂成形体の状況により、次の基準で評価した。

◎：脱型の際に、樹脂成形体はアルミプレートから全く剥離しない。

○：脱型の際に、50%以下の確率ではあるが、樹脂成形体がアルミプレートから剥離することがある。

×：脱型の際に、樹脂成形体がアルミプレートから剥離したり、所定の位置からずれたりする。

【0025】

実施例1～4及び比較例1、2

(1) 熱可塑性材料の調製

第1表に示した配合からなる各成分を十分に混練して熱可塑性樹脂のサンプルを調製し、物性の評価を行った。

その結果、第1表から明らかなように、実施例1～3の熱可塑性樹脂では金属との接着性は良好であったが、実施例4の熱可塑性樹脂では金属との接着性が多少劣り、比較例1、2の熱可塑性樹脂では金属との接着性は低く、実用に耐えな



いものであることが、観測された。

【0026】

【表1】

第 1 表

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
樹脂組成物	配 合 成 分	A－1（重量部）	100	100	100	100	100	－
		A－2（重量部）	－	－	－	－	－	100
		B－1（重量部）	150	150	150	150	150	150
		C－1（重量部）	15	25	45	－	－	－
		C－2（重量部）	－	－	－	45	－	－
		C－3（重量部）	－	－	－	－	45	－
	物 性	硬度（JIS A）	20	30	40	40	45	40
		圧縮永久歪（％）	30	30	45	45	45	60
評価結果		金属への接着性	◎	◎	◎	○	×	◎

【0027】

A-1 : 重量平均分子量が35万で、ポリスチレン含有量30重量%の以上のS  
E P S

A-2 : 重量平均分子量が15万で、ポリスチレン含有量30重量%の以上のS  
E P S

B-1 : 40℃における動粘度が $380 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ のパラフィン系オイル

C-1 : 変性率5重量%の無水マレイン酸変性ポリプロピレン

C-2 : 変性率0.5重量%の無水マレイン酸変性ポリプロピレン

C-3 : 無変性のポリプロピレン

【0028】

【発明の効果】

本発明は樹脂組成物は、ゴム弾性に優れるとともに、オイル保持性が良く、低硬度で、かつ圧縮永久歪みが小さいなどの性能と共に、金属との優れた接着性を有し、ガスケット材、特に、金属一体型ガスケットを、金属部品表面に予め接着

剤を塗布したり貫通孔や溝を設けるような複雑な工程を経ることなく、通常の射出成形により製造することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 金属への接着性試験の為に製造した、金属一体型ガスケットを示す斜視図である。

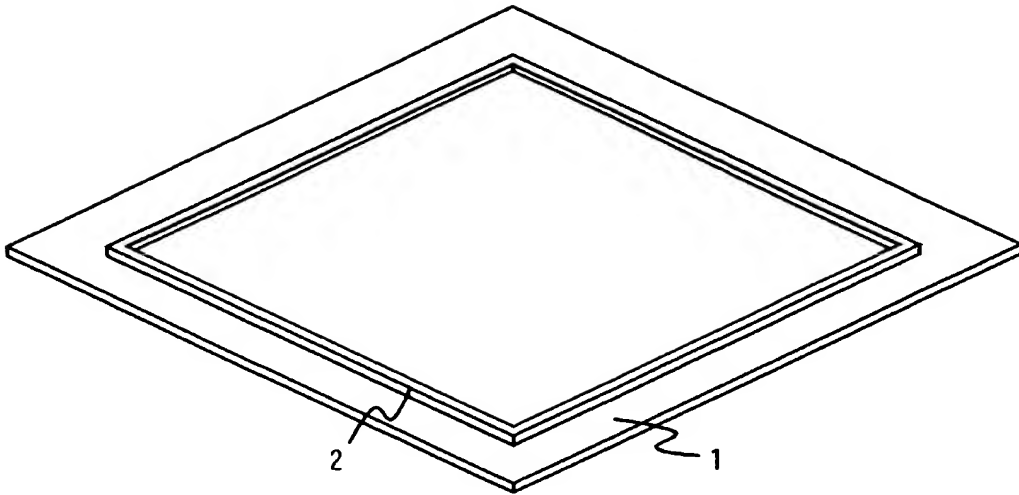
【符号の説明】

- 1 : アルミプレート
- 2 : ガスケット（樹脂成形体）

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ゴム弾性に優れるとともに、オイル保持性が良く、低硬度で、かつ圧縮永久歪みが小さいなどの性能と共に、金属との優れた接着性を有し、ガスケット材、特に、金属一体型ガスケット用ガスケット材に適した樹脂組成物に関する。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの少なくとも一つからなるブロック共重合体に水素添加して得られる水添ブロック共重合体であって、重量平均分子量が20万以上であって、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックがスチレンであって、水添ブロック共重合体中に占めるそのポリスチレン含有量が20～40重量%である水添ブロック共重合体100重量部、(b) 40℃における動粘度が $300\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ 以上である非芳香族系ゴム用軟化剤100～200重量部、及び(c) 変性ポリオレフィン系樹脂10～50重量部からなる熱可塑性エラストマー組成物であって、その硬度がJIS K6253に準拠したタイプAデュロメーターで50°以下、JIS K6262に準拠して測定した25%圧縮下で70℃、22時間放置した後の材料の圧縮永久歪み率が50%以下である樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン